

## METHOD FOR TREATING SURFACE OF SILICON SUBSTRATE

**Publication number:** JP2001326209

**Publication date:** 2001-11-22

**Inventor:** TAKADA RYOKO; TAKAISHI KAZUNARI

**Applicant:** MITSUBISHI MATERIAL SILICON

**Classification:**

- **international:** H01L21/304; H01L21/306; H01L21/02; (IPC1-7):  
H01L21/306; H01L21/304

- **european:**

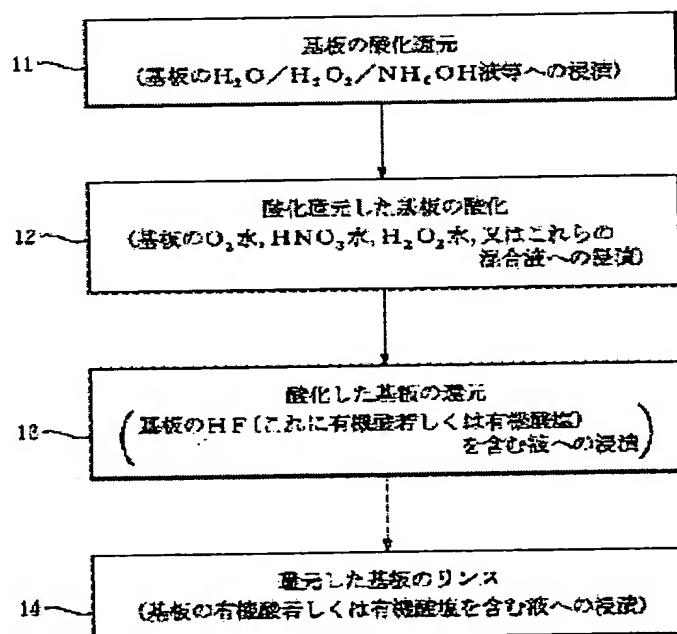
**Application number:** JP20000142764 20000516

**Priority number(s):** JP20000142764 20000516

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001326209

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for treating surface of silicon substrate by which a clean silicon substrate can be obtained by well removing fine damages caused by working and organic matters, metallic impurities, and fine particles adhering to the surface of the substrate through a small number of steps and, in addition, the fraction non-defective after film formation can be improved. **SOLUTION:** This method includes a step 11 of dipping the silicon substrate in a mixed solution of hydrogen peroxide and ammonium hydroxide, etc., a step 12 of dipping the silicon substrate dipped in the mixed solution in at least one oxidizing liquid selected from among a dissolved ozone aqueous solution, nitric acid, and hydrogen peroxide, and a step 13 of dipping the silicon substrate dipped in the oxidizing liquid in a mixed solution of an organic acid or its salt and hydrofluoric acid. The method also includes a step 14 of dipping the silicon substrate dipped in the mixed solution in the step 13 in a liquid containing the organic acid or its salt and rinsing steps using extremely pure water among the steps 11, 12, 13 and 14.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-326209  
(P2001-326209A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

(51) Int.Cl.  
H 01 L 21/306  
21/304 6 4 7

F I  
H 01 L 21/304  
21/306  
6 4 7 A 5 F 0 4 3  
B

テマコード\*(参考)

(21) 出願番号 特願2000-142764(P2000-142764)  
(22) 出願日 平成12年5月16日(2000.5.16)

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全6頁)

(71) 出願人 000228925  
三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
(72) 発明者 高田 涼子  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社シリコン研究センター  
内  
(72) 発明者 高石 和成  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社シリコン研究センター  
内  
(74) 代理人 100083372  
弁理士 須田 正義

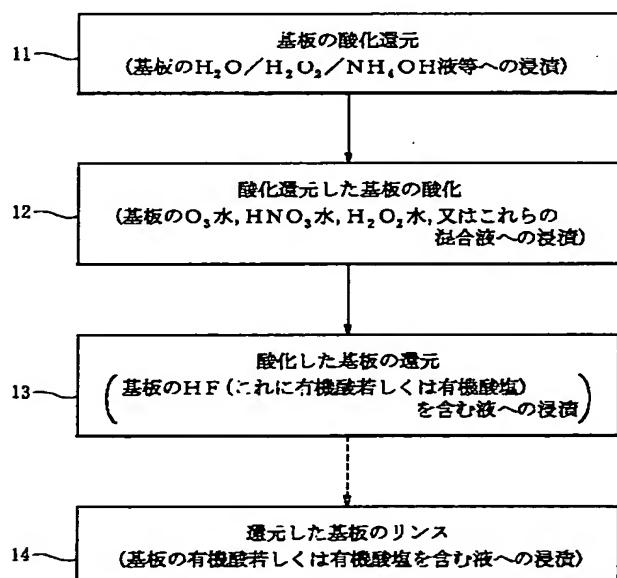
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン基板の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン基板の加工により生じた微小ダメージ、シリコン基板表面に付着する有機物、金属不純物及び微粒子を少ない工程数で良好に除去して清浄なシリコン基板を得ることができ、かつ成膜後の非不良率を向上し得る。

【解決手段】 シリコン基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液等に浸漬する工程11と、この混合液に浸漬したシリコン基板を溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水の少なくとも1種類の酸化液に浸漬する工程12と、この酸化液に浸漬したシリコン基板を有機酸若しくはその塩とフッ酸の混合液に浸漬する工程13と、この混合液に浸漬したシリコン基板を有機酸若しくはその塩を含む液に浸漬する工程14とを含む。各工程の間にそれぞれ超純水によるリーンス工程を更に含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CVD酸化膜、熱酸化膜、エピタキシャル膜等の膜が基板表面に形成される前のシリコン基板の表面を処理する方法において、

前記シリコン基板を酸化還元する工程(11)と、前記酸化還元したシリコン基板を酸化する工程(12)と、前記酸化したシリコン基板を還元する工程(13)とを含むシリコン基板の表面処理方法。

【請求項2】 シリコン基板の酸化が溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水のいずれか1種類の酸化液又は2種類以上を混合した酸化液に浸漬することにより行われる請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 シリコン基板の還元がカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩とフッ酸の混合液に浸漬することにより行われる請求項1記載の処理方法。

【請求項4】 還元する工程(13)の後に、リンスする工程(14)を含む請求項1記載の処理方法。

【請求項5】 シリコン基板のリンスがカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩を含む液に浸漬することにより行われる請求項4記載の処理方法。

【請求項6】 フッ酸の濃度が0.05～1.0重量%である請求項3記載の処理方法。

【請求項7】 有機酸若しくは有機酸塩の濃度が0.001重量%以上である請求項3又は5記載の処理方法。

【請求項8】 有機酸若しくは有機酸塩がシュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、タル酸、テレタル酸及びフマル酸からなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機酸又はその塩である請求項3又は5記載の処理方法。

【請求項9】 各工程の間にそれぞれ超純水によるリンス工程を更に含む請求項1記載の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン基板の表面に化学的気相成長 (chemical Vapor Deposition : CVD) 法により SiO<sub>2</sub>膜又はSi膜を形成する前に、或いは熱酸化処理 (Thermal oxidation) により SiO<sub>2</sub>膜を形成する前にシリコン基板の表面を処理する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン基板表面に薄膜を形成する成膜技術は半導体デバイス技術の発展に伴い、その重要性が増している。基板表面に形成される膜としてはCVD酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)、熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)、エピタキシャル膜(Si膜)等が挙げられる。これら成膜を施すシリコン基板の表面には、その製造工程中に金属不純物

や粒径が1μm以下の微粒子、有機物等が付着し、かつ加工ダメージが形成されている。半導体デバイスの高集成化、高機能化に伴って、シリコン基板の表面がこれらの金属不純物や微粒子、有機物で汚染されておらず、かつ加工ダメージがないことが益々要求され、そのためのシリコン基板の洗浄技術は半導体デバイス技術全体の中で極めて重要なものとなってきている。

【0003】従来より成膜前のシリコン基板表面の洗浄処理方法として、過酸化水素と水酸化アンモニウムのSC-1溶液と、過酸化水素と希塩酸のSC-2溶液を用いたRCA洗浄法が用いられている。このRCA洗浄法では、先ずシリコン基板をSC-1溶液に浸漬して、この溶液の酸化性及びアルカリ性の性質により基板から微粒子及び有機物を除去する。即ち、このSC-1溶液中では酸化と還元の両反応が同時に行われ、アンモニアによる還元と過酸化水素による酸化が同一槽で競合して起こり、同時に水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用によって微粒子及び有機物を基板表面から離脱させることにより除去する。またシリコン基板の加工により生じた機械的な微小ダメージを除去する。次いでシリコン基板をフッ酸水溶液に浸漬して基板表面の自然酸化膜を除去した後、このシリコン基板をSC-2溶液の酸性溶液に浸漬して、SC-1溶液で不溶のアルカリイオンや金属不純物を除去する。このため、RCA洗浄は水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用により清浄化された基板表面を酸性溶液の洗浄によって再清浄化することになる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述したRCA洗浄法は、同一槽で酸化と還元の2つの作用が競合して起こるために、第一に基板表面から遊離した金属不純物はSC-1溶液中に留まり、その表面電位により基板表面に再付着することがあること、第二に有機酸によりSC-1溶液中の金属イオンを錯化して金属錯塩を形成しようとしても、有機酸がSC-1溶液で酸化還元処理されて分解し、その錯化作用が極めて低下するようになる。このためRCA洗浄法では金属の種類によって金属不純物が十分に除去されない欠点があった。また、RCA洗浄後に基板表面に成膜を行うと形成した膜にムラを生じる問題もあった。本発明の目的は、シリコン基板の加工により生じた微小ダメージ、シリコン基板表面に付着する有機物、金属不純物及び微粒子を少ない工程数で良好に除去して清浄なシリコン基板を得ることができ、かつ基板成膜後の非不良率を向上し得るシリコン基板の表面処理方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1に示すように、CVD酸化膜、熱酸化膜、エピタキシャル膜等の膜が基板表面に形成される前のシリコン基板の表面を処理する方法において、シリコン基板を酸化

還元する工程11と、酸化還元したシリコン基板を酸化する工程12と、酸化したシリコン基板を還元する工程13とを含むシリコン基板の表面処理方法である。請求項1に係る発明では、上記工程を行うことにより、シリコン基板の加工により生じた微小ダメージ、シリコン基板表面に付着する有機物、金属不純物及び微粒子を少ない工程数で良好に除去し、かつ成膜後の非不良率を向上できる。

【0006】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、シリコン基板の酸化が溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水のいずれか1種類の酸化液又は2種類以上を混合した酸化液に浸漬することにより行われる処理方法である。請求項2に係る発明では、溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水のいずれか1種類の酸化液又は2種類以上を混合した酸化液によりシリコン基板の酸化を行うことで酸化膜密度を向上させることができる。

【0007】請求項3に係る発明は、請求項1に係る発明であって、シリコン基板の還元がカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩とフッ酸の混合液に浸漬することにより行われる処理方法である。請求項3に係る発明では、カルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩とフッ酸の混合液により還元することで基板表面から離脱させた金属不純物及び微粒子の基板表面への再付着が防止できる。

【0008】請求項4に係る発明は、請求項1に係る発明であって、図1に示すように、還元する工程13の後に、リノスする工程14を含む処理方法である。請求項4に係る発明では、この工程を請求項1記載の還元する工程の後に加えることにより、基板表面に残留している金属不純物及び微粒子を効率よく除去できる。

【0009】請求項5に係る発明は、請求項4に係る発明であって、シリコン基板のリノスがカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩を含む液に浸漬することにより行われる処理方法である。請求項6に係る発明は、請求項3に係る発明であって、フッ酸の濃度が0.05～1.0重量%である処理方法である。請求項7に係る発明は、請求項3又は5に係る発明であって、有機酸若しくは有機酸塩の濃度が0.0001重量%以上である処理方法である。請求項8に係る発明は、請求項3又は5に係る発明であって、有機酸若しくは有機酸塩がシュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸及びフルマル酸からなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機酸又はその塩である処理方法である。請求項9に係る発明は、請求項1に係る発明であって、各工程の間にそれぞれ超純水によるリノス工程を更に含む処理方法

である。請求項9に係る発明では、各工程間に超純水リノスを施すことにより、前工程で除去された不純物等を次の工程に持ち越すことがない。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の処理対象となるウェーハはラッピングを終えたウェーハ、ポリッシングを終えたウェーハ、エッチングを終えたウェーハ等が挙げられる。

【0011】本発明の好ましい実施の形態の表面処理方法は、図1に示すように、シリコン基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液等に浸漬する工程11と、この混合液に浸漬したシリコン基板を溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水のいずれか1種類の酸化液又は2種類以上を混合した酸化液に浸漬する工程12と、この酸化液に浸漬したシリコン基板をカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩とフッ酸の混合液に浸漬する工程13とを含む。更に好ましくは、この混合液に浸漬したシリコン基板をカルボキシル基を含む有機酸若しくは有機酸塩を含む液に浸漬する工程14を更に含む。

【0012】工程11では、シリコン基板の酸化と還元を同一の溶液中で連続的に行うことによりシリコン基板表面の数ナノメートル程度の厚さの微小ダメージ層を効果的に除去する。特にRCA洗浄法で使用されるSC-1溶液に相当する溶液である過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液でシリコン基板を酸化還元すると、アンモニアによる還元と過酸化水素による酸化が同一槽で競合して起こり、同時に水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用によって、微粒子及び有機物が基板表面から除去され、かつ基板の加工により生じた微小ダメージが除去される。しかし、これらの溶液処理中に金属不純物及び微粒子の再付着が起こる場合がある。工程12では、工程11の後で形成されている酸化膜の密度を化学的酸化作用で更に向上させることにより、次の工程13においてこの酸化膜を溶解することにより金属不純物及び微粒子を基板表面から離脱し易くする。

【0013】工程13では、工程11及び工程12で酸化膜に取込まれた金属不純物及び微粒子を、酸化膜を溶解することにより基板表面から離脱させる。フッ酸と有機酸若しくは有機酸塩を含む混合液にシリコン基板を浸漬すると、フッ酸が酸化膜を溶解し、基板表面より酸化膜を完全に除去する。基板表面から金属不純物及び微粒子が離脱した後、この金属不純物は直ちに有機酸イオンにより金属錯塩を形成する。この金属錯塩の錯イオンはマイナスイオンである。また微粒子表面と酸化膜が除去された基板表面とは、有機酸イオンが吸着することにより、ともにマイナスの電荷を帯びる。この結果、金属不純物及び微粒子の基板表面への再付着が防止される。有機酸若しくは有機酸塩の種類及び濃度を変えることにより、有機酸イオンによる金属の錯化効果と金属錯塩の表

面電位（ゼータ電位）を制御することができる。即ち有機酸イオンの錯体形成能力は、有機酸イオンと、錯体となる金属イオンとの錯体安定度定数によって化学的に決定される。この定数が大きいほど、錯イオン形成は促進されることになる。前述したように錯イオンを形成することにより金属イオンはその電荷がプラスからマイナスに変化する。工程13で使用されるフッ酸の濃度は0.05～1.0重量%である。特に0.1～0.5重量%が好ましい。0.05重量%未満では、シリコン基板表面の自然酸化膜の剥離作用に乏しい。また1.0重量%を超えると、液中で微粒子の再付着が起こりやすくなる。

【0014】工程14では、工程13で除去しきれずに基板表面に残留している金属不純物及び微粒子を更に効率よく除去する。これらの金属不純物及び微粒子は工程13の固液界面における残渣であって、基板表面の溶媒分子層を形成する水膜内に平衡状態にあり、基板表面に吸着していない。この金属不純物は有機酸イオンにより金属錯塩を形成し、微粒子には有機酸イオンが吸着する。その結果、工程13と同様に有機酸イオンによりマイナスに荷電された金属錯塩及び微粒子は基板表面から容易に離脱する。工程14では、工程13と同一の組成の有機酸若しくは有機酸塩を含む液を用いてもよいし、有機酸若しくは有機酸塩の濃度又は種類を互いに変えててもよい。工程13及び工程14で使用される液中の有機酸若しくは有機酸塩の種類及びその濃度は、除去しようとする金属不純物の種類に応じて決められる。両工程の液中の有機酸若しくは有機酸塩の濃度は0.0001重量%以上である。好ましくは0.003～10重量%である。0.0001重量%未満では基板表面から遊離した金属不純物イオンの錯化作用が十分でない不具合がある。工程12で用いられる酸化液としては、溶存オゾン水溶液、硝酸又は過酸化水素水が挙げられる。この中で溶存オゾン水溶液が高純度であるうえ、低濃度で酸化力に富み、入手しやすいため好ましい。この溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は0.5ppm以上であることが好ましい。0.5ppm未満であると基板表面に親水性の酸化膜を形成することが困難となり、また基板表面に付着していた有機酸や有機物の分解除去作用が低下する。純水へのオゾンの溶解限界は約25ppmであるため、溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は2～25ppmがより好ましい。

【0015】工程13又は工程14で用いられる有機酸若しくは有機酸塩としては、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸及びフマル酸からなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機酸又はその塩が

挙げられる。上記列挙した有機酸若しくは有機酸塩は基板を汚染する不純物の金属イオンの錯化作用がある。

#### 【0016】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例>通常の研磨工程を経た未洗浄のシリコンウェーハを25枚用意し、下記の条件にて表面処理した。工程11として、上記シリコンウェーハをSC-1溶液( $H_2O : H_2O_2(30%) : NH_4OH(29%) = 10 : 1 : 0.5$ の混合液)に浸漬し、80℃で10分間処理した。次いで工程12として、このシリコンウェーハをオゾン濃度が5ppmの室温の溶存オゾン水溶液に10分間浸漬した。次に工程13として、純水に対して有機酸としてシュウ酸を0.006重量%混合した液にフッ酸を0.15重量%添加した液を用意し、この室温の液に上記溶存オゾン水溶液に浸漬したシリコンウェーハを5分間浸漬した。次に工程14として、純水に対して有機酸であるシュウ酸を0.006重量%添加した液を用意し、この室温の液で上記工程13を終えたシリコンウェーハを5分間リーンスした。最後にこのシュウ酸でリーンスしたシリコンウェーハを室温の超純水で5分間リーンスした。

【0017】<比較例>従来のRCA洗浄法による洗浄を比較例の表面処理法として採用した。即ち、実施例1と同様に通常の研磨工程を経た未洗浄のシリコンウェーハを25枚用意し、それぞれSC-1溶液( $H_2O : H_2O_2(30%) : NH_4OH(29%) = 10 : 1 : 0.5$ の混合液)に浸漬し、80℃で10分間処理した後、このシリコンウェーハを超純水で5分間リーンスした。次にSC-2溶液( $H_2O : H_2O_2(30%) : HCl(37%) = 10 : 1 : 1$ の混合液)に浸漬し、80℃で10分間処理した。最後にウェーハを室温の超純水で5分間リーンスした。

【0018】<比較試験と評価>表面を洗浄処理したウェーハに下記のような比較試験を行った。この結果を表1にそれぞれ示す。

##### (a) 残留する微粒子の数

表面処理後のシリコンウェーハ表面に残留する粒径が0.1μm以上の大きさの微粒子の数をパーティクルカウンタでカウントすることにより、ウェーハ上の残留する微粒子の数をそれぞれ算出し、実施例、比較例における微粒子数の平均をそれぞれ求めた。

##### (b) 金属不純物濃度

実施例及び比較例における表面処理後のシリコンウェーハ表面のAl, Fe, Ni, Cu及びZnの5種類の金属不純物濃度をそれぞれ測定した。この金属不純物濃度は洗浄後のシリコンウェーハの中央部にフッ酸と硝酸の混酸を滴下し、その液滴がウェーハの全表面に行渡るように液滴を巡らした後、その液滴を回収して原子吸光分析法で分析することにより測定した。

## (c) 非不良率

実施例及び比較例における表面処理後のシリコンウェーハを図示しないCVD装置に入れ、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>をCVD装置内に導入して常圧、430°Cの条件下でウェーハ表面に厚さ3500ÅのCVD酸化膜を

それぞれ形成した。この成膜したウェーハを目視によりCVD酸化膜の不良率をそれぞれ算出した。

## 【0019】

【表1】

	残留微粒子数 (>0.1 μm)	金属不純物濃度 (atoms/cm <sup>2</sup> )					非不良率 (%)
		A l	F e	N i	C u	Z n	
実施例	16.7	<2×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>9</sup>	<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>9</sup>	97
比較例	44.7	5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>9</sup>	<5×10 <sup>9</sup>	<1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	68

## 【0020】(a) 残留する微粒子の数

表1から明らかなように、実施例の方法で表面処理されたウェーハに残留する微粒子の数は平均16.7個と少なかった。これに対して比較例の方法で表面処理されたウェーハに残留する微粒子の数は平均44.7個と極めて多かった。のことから、実施例の処理方法は比較例の処理方法より微粒子を良く洗浄することが判明した。

## (b) 金属不純物濃度

実施例のウェーハは従来の比較例のウェーハと比べて、Ni濃度、Fe濃度及びCu濃度は同等であったが、他のAl及びZnの2種類の金属については実施例の方が比較例より優れた洗浄効果を示した。

## (c) 非不良率

実施例のCVD酸化膜形成後の非不良率は比較例に比べて高く、本発明の表面処理方法を成膜前に施すことにより、不良割合が改善されることがわかる。

## 【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の表面処理方法では、酸化還元、酸化及び還元の順にシリコン基板を化学反応に供することにより、シリコン基板の加工により生じた微小ダメージ、シリコン基板表面に付着する有機物、金属不純物及び微粒子を少ない工程数で良好に除去することができ、成膜を行った後の非不良率が向上する。

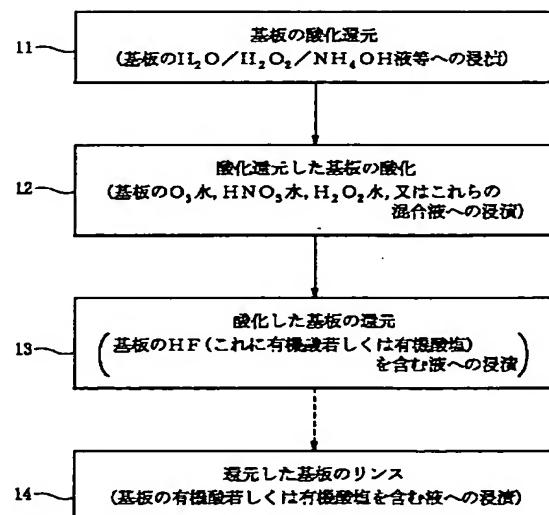
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の表面処理工程を示す図。

## 【符号の説明】

- 1 1 シリコン基板の酸化還元工程
- 1 2 シリコン基板の酸化工程
- 1 3 シリコン基板の還元工程
- 1 4 シリコン基板のリノス工程

## 【図1】



!(6) 001-326209 (P2001-326209A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F043 AA02 AA26 AA40 BB02 BB18  
BB30